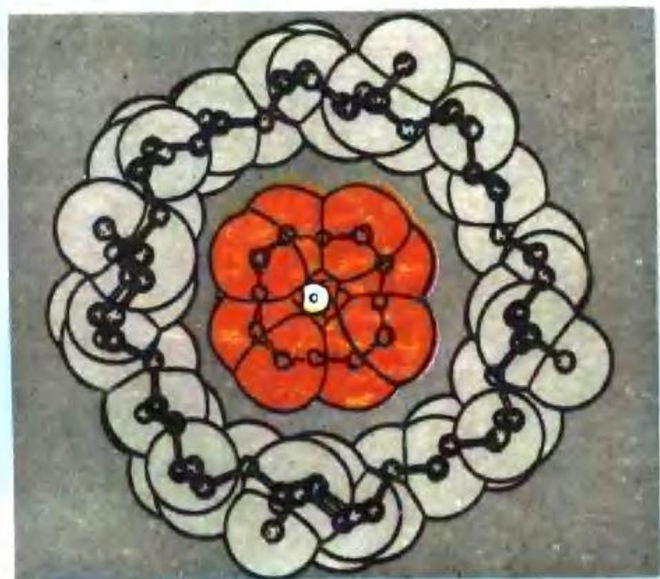




超分子化学

原著：(德)F. Vögtle

译者：张 希 林志宏 高 倩

● 吉林大学出版社

超分子化学

原著:(德)F. Vögtle

译者:张 希 林志宏 高 蓓

吉林大学出版社

(c)B. G. Teubner, Stuttgart 1991; Originally published in
German as Supramolekulare Chemie, 1st edition.

超 分 子 化 学

原著: (德)F. Vögtle

译者: 张 希 林志宏 高 倩

责任编辑、责任校对: 王瑞金

封面设计: 张沐沉

吉林大学出版社出版

吉林大学出版社发行

(长春市东中华路 29 号)

长影印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16

1995 年 11 月第 1 版

印张: 16.875

1995 年 11 月第 1 次印刷

字数: 427 千字

印数: 1—1000 册

ISBN 7—5601—1840—2/O · 203

定价: 19.50 元

前 言

1987年法兰西学院的J.M. Lehn教授在诺贝尔获奖演讲中详细阐述了超分子化学这个概念。Lehn提出的这个概念超越了主客体化学等有机化学特殊分子的局限性，在化学家面前展示了无限宽广的天地。现实证实了Lehn的预言：超分子化学的诞生与发展必将极大地激发化学家的想象力与创造力。

从1987年到现在近10年来超分子化学有很大的发展，从低级结构向高级结构发展，从环状分子向多种结构的分子发展。异途同归地与结构生物学、介观物理交叉在超分子层次，形成了超分子科学。

F. Vogtle教授撰写的《超分子化学》于1991年出版，尽管近年来超分子化学取得了显著的进展，但此书仍不失为国际上系统地阐述超分子化学的著作，具有重要阅读价值。可以指出两点：一、书中清晰地体现出化学家如何认识超分子的过程；二、超分子呼唤着新的功能分子，新的组装方法与体系。超分子化学是离不开化学的母体，离不开合成化学。从这个意义上说，读者肯定会从《超分子化学》的中译本中得到教益。

随着超分子化学的发展，应运而生许多新概念、新名词，这成为翻译中的难点，必将引起国内同行的研讨，最终总会达到规范化的水平。

我相信此书的翻译出版一定会吸引更多化学工作者，特别是年青人来关心这个领域，投身到这个领域中来，在我国大地上将会绽开超分子化学的灿烂花朵，为祖国经济建设贡献出一份力量。

沈家骢

1995.04.30

序 言

本书取材于德国波恩大学举办的一系列专题报告:“有机化学中的现代方法、反应与结构”、“有机化学中近期结果与问题”、“有机化学、生物有机与超分子化学中的新分子与反应”。

最初,此书(指正式出版之前,——译者)包含两部分内容:一是介绍有机化学中的一些特殊分子,二是讨论分子如何聚集成超分子结构。在1987年,从事超分子化学的几位研究者荣获诺贝尔奖,因此后一部分内容就必须扩充。结果两部分合起来的就超出了德国对教科书篇幅的限制。只好将原来的两部分扩展成独立的两本书,分别冠以书名《有机化学中的特殊分子》和《超分子化学》。即使如此,由于篇幅的限制,还是不得不放弃计划编写的部分章节。

在《有机化学中的特殊分子》一书的卷尾中,关于酞菁类分子的讨论是向本书的过渡;同时本书第二章联吡啶部分的取材上承《有机化学中的特殊分子》一书,并过渡到超分子结构。

在《有机化学中的特殊分子》一书中,单个分子是放在突出地位的,而在本书中则着重讨论几个分子的相互作用,即分子聚集体和分子组装体的性质、功能和应用。分子识别,作为主体与客体间的主导相互作用,在此书的许多地方都有详细的讨论。

本书中,在共同领域的前后关联中强调了超分子结构,讨论包含了原始文献中的最新结果。

此书由关于超分子结构的相对较少和几乎可自成体系的几章组成。利用了大量“聚集体”的例子,对涉及到的化学从不同角度作了描述。在这里,聚集体化学的多学科性显得非常明显,如强调了与物理学、物理化学和生物化学(材料科学与生命科学)的紧密联系。这本《超分子化学》决不是详尽无遗的。结构的选择是可以商榷的,因为他们的数目几乎是无限的。此书略去了生物分子(如核酸)和高分子为主要形态的分子聚集体,膜的聚集体也超出此书的范围,但相关的问题在书中有些地方也偶尔涉及。对许多专题不可能同样深入和广泛地进行讨论。在特定领域可得到的文献的数目、质量毕竟是不同的。所给参考文献的数目取决于所找到的文献的类型:当有最新综述时,原创文章引用得少些;反之,没有最新综述时,如在冠醚、液晶、笼形化合物、主客体化学和有机开关等领域,就列入较多原始文献。

超分子化学正在经历着如此迅捷的发展,把它分成不同的领域和给出准确定义的概念是困难的。本书以形成配合物的简单化合物开始,以复杂的超分子和超分子结构结尾(超分子、超配合物和超轨道是尽量避免使用的概念)。

本书的导论部分具有基本化学知识的人即可理解,大学生们理解本书的绝大部分内容应当是没有太大困难的。对研究生和化学研究工作者,本书提供了学习新进展的机会,借助所引文献,进而扩展他们的知识。

本书的一个特点是包含了许多超分子结构的立视图,大多是基于X射线晶体图。至今,尚没有把富有美感的三维结构收集在一起,并进行直接比较的书出版。

让我感谢那些同我一道努力为本书工作的所有人们,除了E.Weber教授和那些在扉页上署名的同事们,还得到了以下人们的帮助: R. Baginski, S. Billen, J. Dohm, W. Jaworek, H.D.W. Losensky, W.M. Müller, L. Rossa, A. Schröder, H.D.P. Schwenzfeier, A. Wallon 和 D. Worsch。此外,感谢 J. F. Stoddart 教授为本书绘制了 kohnene, trinaene 和索烃原始图。感激 M. Groguez 博士的精彩翻译,并应我的要求作了改写和补充。感激 Teubner Verlag, 尤其是 P. Spubler 博士,以及 John Wiley & Sons 出版社自始至终给予的指教。

F. Vögtle

致 谢

本书作者德国 F. Vogtle 教授及 B. G. Teubner 出版社的 A. D. Ahlers 博士对本书的翻译给予了大力支持与合作, 在此一并感谢他们给予的版权优惠条件。

分子光谱与分子结构开放实验室孙春亭教授参与了部分章节的初校, 翻译过程中也多次向吉林大学分子生物学系王宗睦教授请教, 高芒来、孙轶鹏、李宏斌、王力彦、高明远等博士生也参与了部分校对, 全书的排版工作由裘令瑛同志完成, 在此一并表示衷心的感谢。

0621
4

1

目 录

第一章 超分子、生物有机与生物无机化学	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 超分子化学、生物有机化学、生物无机化学与生物模拟化学	(1)
1.3 从分子材料到超分子结构	(2)
第二章 离子主-客体化学	(6)
2.1 联吡啶	(6)
2.1.1 引言	(6)
2.1.2 2,2'-联吡啶的合成	(7)
2.1.3 2,2'-联吡啶的 X-光晶体结构	(8)
2.1.4 2,2'-联吡啶的反应	(8)
2.1.5 2,2'-联吡啶的取代反应	(10)
2.1.6 以 2,2'-联吡啶为给体中心的配体	(10)
2.1.7 2,2'-联吡啶及其衍生物的络合能力	(11)
2.1.8 联吡啶配合物的光谱	(13)
2.1.9 新进展	(13)
2.2 冠醚、穴状配位体、开链配位体和球状配位体	(17)
2.2.1 冠醚及其类似化合物:穴状配位体、开链配位体和球状配位体	(17)
2.2.2 多中心主-客体配合物	(46)
2.3 含铁细胞(siderophores)	(54)
2.3.1 引言:肠杆菌素(enterobactin)和铁天然配合物	(54)
2.3.2 肠杆菌素的分离、合成与生物合成	(56)
2.3.3 合成含铁细胞类似物	(60)
2.3.4 性质	(61)
2.3.5 含铁细胞类型的其它配体	(66)
2.3.6 邻苯二酚类配位体的应用	(70)
2.3.7 结论:肠杆菌素和大双环“侧位配体”的特殊位置	(71)
2.4 π -球形配位体	(71)
2.4.1 银的环烷烯(cycloalkene)配合物	(71)
2.4.2 苯环作 π -给体的阳离子配合反应	(73)
2.5 索烃,索烃配体与索状物	(78)
2.5.1 拓扑立体化学与拓扑手性	(78)
2.5.2 索烃(catenanes)和环轴烃(rotaxanes)	(81)
2.5.3 索烃配体和索状化合物	(85)
第三章 生物无机模拟化合物	(88)

第四章 生物有机模型化合物	(92)
4.1 拓扑互补的有机分子的选择性配合	(92)
4.2 环糊精	(92)
4.3 生物有机分子配合物	(96)
4.3.1 穴芳烷(cryptophane)与小分子的配合	(96)
4.3.2 为客体分子合成的大尺寸孔穴和壁龛(Niches)	(107)
第五章 笼形包含化合物	(119)
5.1 引言	(119)
5.2 笼形物(clathrates)	(120)
5.2.1 定义	(120)
5.2.2 笼形物的实际用途	(120)
5.2.3 经典的笼形物主体	(121)
5.2.4 三角状笼形物主体	(124)
5.2.5 笼形主体构造的新概念	(130)
第六章 含有特制添加剂的导向晶体形成	(136)
6.1 引言	(136)
6.2 历史概况	(136)
6.3 在晶体中特殊对映体的合成	(136)
6.4 在添加剂存在下通过结晶分离对映体	(138)
6.5 导向效应对晶体特性的影响	(139)
6.6 有机晶体的特殊蚀刻添加剂	(141)
6.7 “间苯二酚”的疑难问题	(141)
6.8 结语与展望	(143)
第七章 光子响应主-客体体系:基于偶氮苯的有机开关	(144)
7.1 简介	(144)
7.2 偶氮苯做光致开关	(146)
7.3 基于偶氮苯的光控制主体体系	(147)
7.3.1 偶氮芳烃类化合物(azophanes)	(147)
7.3.2 偶氮冠醚类化合物(azocrowns)	(149)
7.3.3 一些偶氮穴状配位体(azocryptands)	(154)
7.3.4 偶氮环糊精(azocyclodextrin)	(157)
7.4 结语	(159)
第八章 液晶	(160)
8.1 引言	(160)
8.1.1 早期八十年的研究	(160)
8.2 分子有序及结论	(162)
8.2.1 晶体中的分子运动	(167)
8.2.2 二维有序	(168)
8.2.3 有序但可移动分子	(170)
8.2.4 螺旋的向列相-胆甾相	(171)

8.2.5 叠状分子(stacked molecules)	(173)
8.2.6 有序化的溶液(structured solutions)	(174)
8.3 液晶中的化学结构单元	(177)
8.4 液晶的应用	(182)
8.4.1 从实验室中的奇妙现象到商品化	(182)
8.4.2 液晶显示	(183)
8.4.3 在分析化学中的应用	(187)
8.5 近期进展	(193)
8.5.1 高分子液晶	(193)
8.5.2 铁电性液晶	(195)
第九章 表面活性剂、胶束、囊泡——界面活性化合物的预组织	(198)
9.1 界面上的表面活性剂效应	(198)
9.2 胶束、膜、囊泡和其它有序聚集体	(199)
9.3 浊点	(202)
第十章 有机半导体、导体及超导体	(203)
10.1 引言	(203)
10.2 导电的电荷转移复合物	(204)
10.3 金属到绝缘体转变	(209)
10.4 超导性的电荷转移复合物	(210)
10.5 高分子导体	(210)
10.5.1 材料与电导率	(210)
10.5.2 电导率与电子结构	(212)
10.5.3 孤子概念	(213)
10.5.4 链间电荷传输	(214)
10.5.5 电导性与化学结构	(215)
10.6 导电的高分子金属——大环络合物	(215)
10.7 分子水平上的信息存储	(218)
第十一章 分子导线、分子整流器和分子晶体管	(220)
11.1 分子导线	(220)
11.2 分子整流器	(222)
第十二章 光诱导分解水	(226)
第十三章 结束语	(231)
参考文献	(231)

第一章 超分子、生物有机与生物无机化学

1.1 引言

超分子化学现仍是一个年轻的领域,它一方面是基于冠醚与穴状配体(cryptands)的进展,另一方面是基于分子自组织的研究(例如膜和胶束)和有机半导体与导体方面的研究进展。迄今为止,此领域还未形成一个完整的框架。严格地讲,我们指的分子间相互作用,如果不是指多个分子之间,至少是指两个分子物种(molecular species)之间的相互作用,对溶液中的离子也是如此。

在固态(如晶体),分子甚至可在没有分子间相互作用的帮助下而有序化。本书中,这种情形只有在广义上讲时才用超分子这个概念。另一方面,如果晶体中的分子相互作用,比如通过氢键,那么我们将其归为某种更特殊的形式超分子结构。

然而,这些界限并没有很好地定义。在第五章“笼形包合物”和第六章“具有特殊加合物的导向晶体形成”中,我们会看到一些有趣的难以分界的交叉情形。

1.2 超分子化学、生物有机化学、生物无机化学与生物模拟化学

超分子化学与生物有机化学和生物无机化学紧密相关。在下面的讨论中,我们将指明此三个领域的许多共同特点和区别。

生物有机化学是天然产物与类似物的生物模拟化学。模拟生命相当于使涉及的过程简单化,仅仅局限(模拟)生物细胞及内部反应的一些选择性的和十分清晰的性质。这些生物有机性质,与常规天然产物化学相比,包括反应的类型、试剂和反应条件……^[1]。

从生物学观点看,最重要的反应类型是天然产物的选择性聚集,进而形成分子配合物和膜。细胞的形成,酶—辅酶—底物配合物的催化作用,在组织的氧化还原链中光化学电荷的分离,荷尔蒙和药物与生物受体的相互作用,粗略地讲,均是天然产物间选择性的弱相互作用的结果。由于生物有机化学致力于理解和掌握这些过程,人们发现分子聚集体的分析、合成与反应(超分子化学)已经成为它最重要的课题了^[1]。

与有机化学反应相比,生物反应的第二个特征是它们的反应环境。简单地讲,它由三个部分组成,即水、极性表面及由膜和生物高分子构成的弱极性空腔。这种多元体系结构组织在一起,可进行连续的链反应以及定域选择的和立体选择的反应。

在生物有机化学与超分子化学领域,都试图“合成”和利用有组织的空间进行反应。

我们发现除了有机功能基团,周期表第四周期里几乎所有过渡金属都是酶和蛋白质的重要组成部分。探索活性中心,解释他们的结构,理解基元反应都是无机化学与生物化学交叉领域,即生物无机化学的研究目标。像无机化学家指出的那样,这些金属配合物是和大配体形成的Werner型配合物。生物无机化学家可以用一些现代物理化学方法(ESR、紫外可见、穆斯堡

尔谱, 拉曼光谱, 磁极化率, 磁圆二色谱, EXAFS光谱)来获得大量的不同信息, 揭示金属与配体络合的方式。

结构和配合一旦搞清楚, 下一步就在于以低分子水平合成模型配合物, 接着便研究其立体化学、反应、生物模拟行为和催化方面的(工业)应用。

1.3 从分子材料到超分子结构

分子是由原子通过强的共价键和其它键组成的, 可以用一些立体化学的概念如组成、构象与构型来清晰地描述。超分子结构可通过这些分子的聚集而形成^[1]。分子亚单位(molecular subunits)可用各种反应选择性地制备, 也可用物理化学性质和标准(熔点、沸点、化学行为、氧化还原电位、极性、极化率、自旋状态、HOMO和LUMO轨道的位置、颜色、手性(光学活性)), 和一些动态参数(振动状态、激发态的半衰期等)来表征。

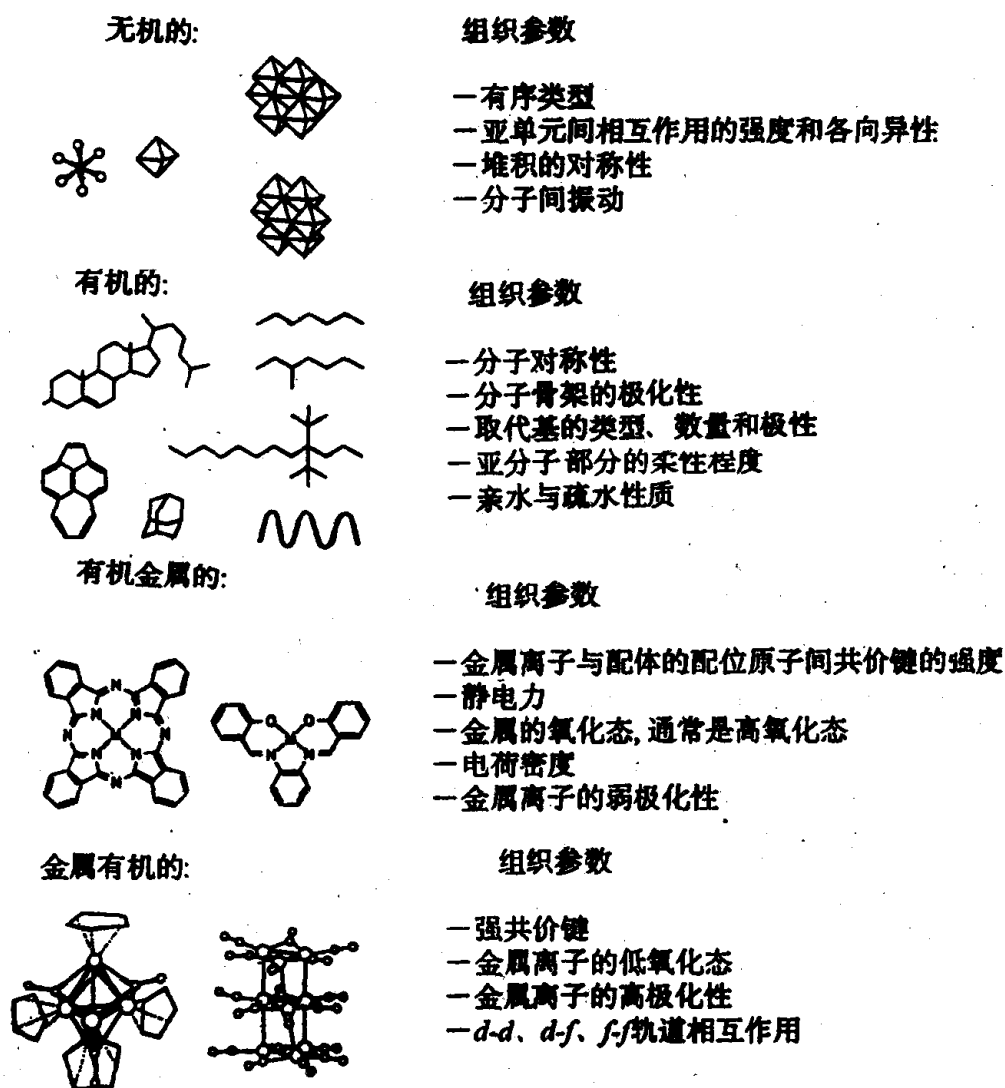


图1 相应“分子材料”的分子构造块和组织参数^[1]

宏观上讲, 它们表现为等离子体, 气体, 液体或固体。固体尤为有趣, 因为分子构造块自身有序并按特定方式聚集而形成高级结构(分子材料)。凝聚态的性质可以从独立的分子构造块

的特点来推测,但很难找到分子亚单元的结构与凝聚态里发现的组织类型之间的关系。这主要是因为大量的导向参数影响这种组织。

关于"分子材料"的一些最重要的分子构造块类型分类如图1所示。示例来自无机、有机、金属有机和有机金属化学等领域,同时列出了相应的组织参数^[3]。

因此,能用来构造"分子材料"的分子构造块主要类型如下:

- 多钼酸盐、多钨酸盐或如图2所示的 β -笼(无机化学);
- 类固醇骨架、线性和支化的碳氢链、高分子、芳香族类、金刚烷(有机化学);
- 金属酞菁,双(亚水杨基)乙二胺 [bis(salicylidene)ethylenediamine] 配合物(金属有机化学);
- 过渡金属配合物(haptocomplexes), 如 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ 或 $[\text{Pt}_9(\text{CO})_9(\mu^2\text{-CO})_9]^{2-13}$ (有机金属化学)。

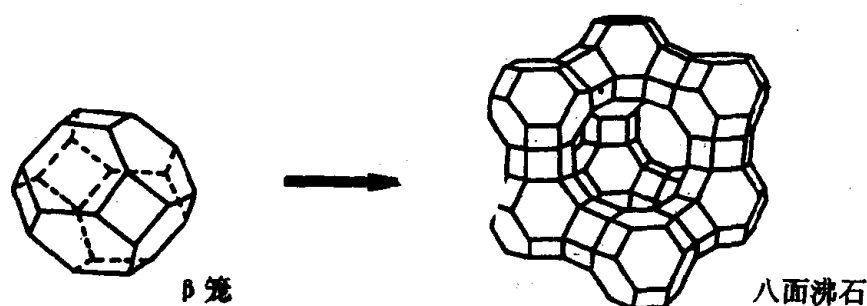


图2 从 β 笼构造块到八面沸石结构的转变

不同类化合物的组织,导致三种不同的聚集形式而成固态,其判据是:

- 单晶: 原子、离子和分子三维周期排列;
- 多晶形式: 许多小的单晶彼此有序排列;
- 无定型状态: 基本构造块的位置只在小区域内相关。

综上所述,对有机物质的固态已进行了广泛研究。因而,不同基本构造块可以用32个点群来描述,每个点群由一套特殊的对称操作组成,它们可用于给定的构造块。如果这些构造块形成三维固相,它就可用230个空间群之一来描述。在已经研究过的30000个有机化合物中,80%属于这些空间群中的六种。按照一个共同的模型,应用了最高排列密度的原理。另一方面,对称元素的使用不应该导致固态是刚性结构这样的假定。因为即使在固态,仍可发生振动过程和重排。

能量势垒在1~50 kJ/mol之间的甲基的转动和芳香族分子的转动(沿主轴),即使X射线结构分析也不能表明任何无序性,都应属于固态的性质。与这些动态过程相关的时间常数受晶格弛豫时间的限制(分子间振动),且不可能超过 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 秒。如果通过加热,产生非正常配位即五配体代替六配体,那么热运动就会在这个晶体区域内产生一个相似的无序,而且这种无序会扩展开去。这一现象也用来解释熔化过程。

除了总体看来并不破坏晶体的这些动态过程,我们还发现一些永久的无序,如距离不同,取代无序和排列的缺陷。在固体凝聚态中,起源于协同效应的这些结构特征和性质的研究属于固态物理的研究范畴。由于这个原因,本书中讨论压电、热释电和半导体(参见第十章)。

然而,由有机构造块组成的固体材料也是非常有趣的研究课题,尤其是在液晶领域,已取得了重要进展。否则,液晶的大量应用就不可能(见第八章)。液晶性质是相同分子构造块自身相互作用和取向的结果所致。

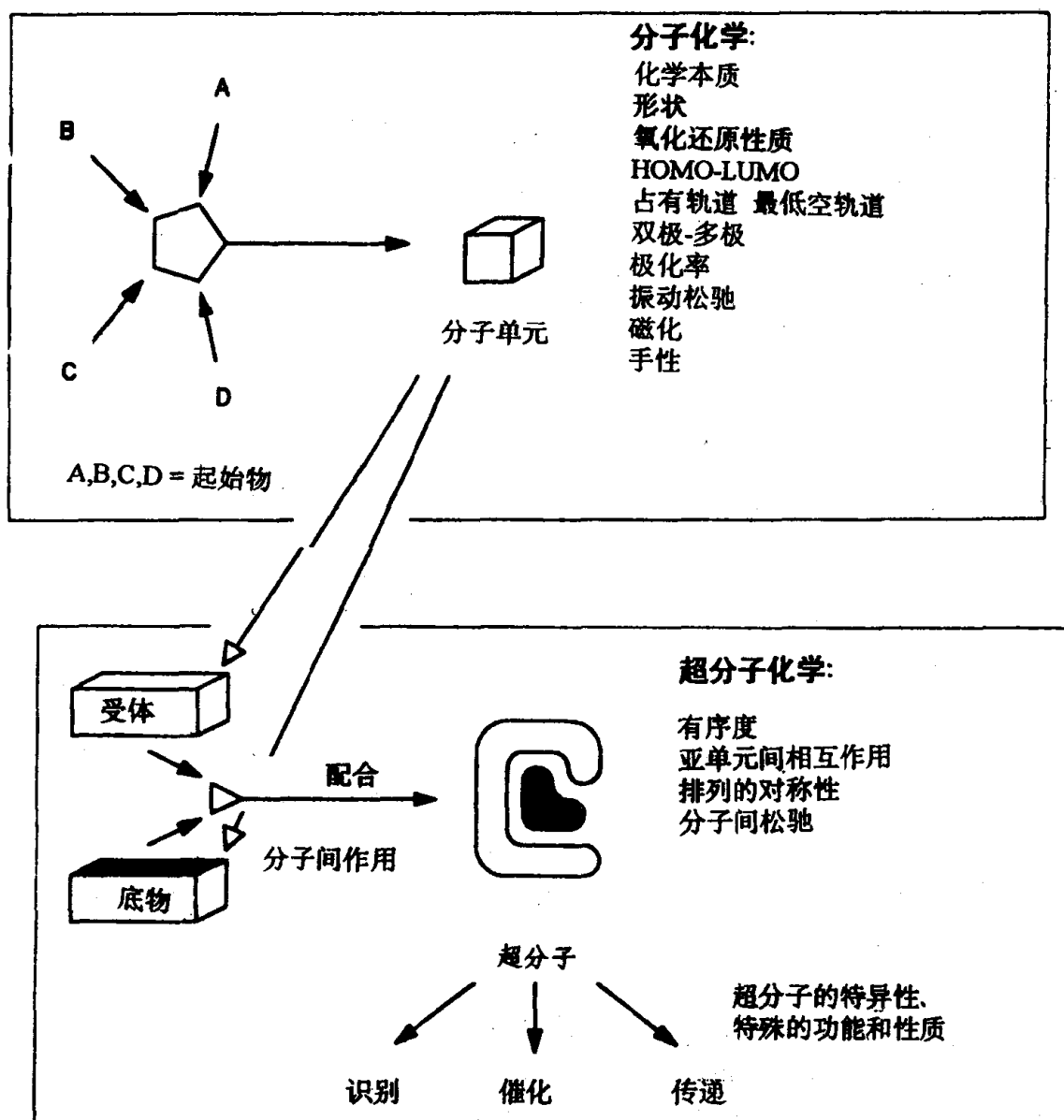


图3 “超分子”是指关于分子和分子间的键,而分子是指原子和原子间的共价键^[2,4]

如果我们把分子间的协同作用扩展到两个或两个以上不同物种(分子、离子)间的作用,就进入了超分子化学的领域^[2-9]。在过去的20年里,分子水平上的研究和发展已引起了许多化学领域的巨大进展。它的一个必然结果就是如今的化学家更多地去探索复杂体系和相互作用的趋势。一些有代表性的例子是在如下领域里的发展:大环冠醚和主客体化学,金属酶的活性中心研究(生物有机化学),分子水平上的电子体系,有机超导体及光化学和电化学中的超分子效应。

与分子化学相对照,分子化学基于原子间的共价键;而超分子化学基于分子间相互作用,即是两个或两个以上的构造块靠分子间键缔合。分子间(超分子)相互作用,如酶或受体与底

物结合、蛋白质配合物的形成、核酸的嵌合物、基因密码的破译、神经传递过程和细胞识别等(免疫学),是高级特异性生物过程的基础。

运用在特定的结构区域内的非共价键、多种分子间的相互作用(静电力、氢键、范德华力等)的能量和立体化学方面特性的准确知识应该能够设计出人工受体分子。它们可以通过形成(裁剪)超分子结构,即具有明确结构和功能的“超分子”,与底物较强而又有选择性地结合。图3对“超分子”的形成(下)与其相应的单个分子加以对比。下一章我们将以联吡啶为例来说明单个分子如何过渡到超分子结构。这个问题在另一本书《有机物中的特殊分子》的末尾以酞菁为例也作了进一步的阐述。

因此我们将首先考虑过渡金属的经典络合过程,进而以大量篇幅讨论冠醚、穴状配体、球状配体等。像《有机物中的特殊分子》一书那样,除了单个的配体分子,我们还将简明地讨论一些课题,包括合成和超分子结构的立体化学以及从分子到超分子的转变。只有在这样背景之下,才能很好地理解超分子结构、超分子配合物^[10]、超分子催化剂^[11]和超分子光化学^[12],并进一步加以研究^[13]。

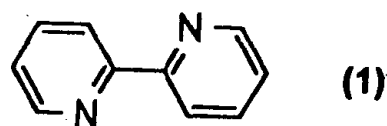
本章最后总结一下,超分子化学被定义为“超越分子范畴”的化学,是关于特殊形状的分子间相互作用的化学。在“超分子”中,信息存在于特异的结构形式中。而且,不仅许多分子的联合作用被称作超分子,同时一个或同样分子的特殊部分的联合作用也叫做超分子。

第二章 离子主-客体化学

2.1 联吡啶

2.1.1 引言

2,2'-联吡啶(1)及其衍生物由于能与元素周期表中的几乎所有金属离子形成配位化合物而为人们所关注。基于MO理论,这些配合物的配位键需要中心离子与配位基形成 σ 键和 π 键。



毫无疑问,对于许多分子与离子的聚集体(见第一章),联吡啶是一个极佳的建筑块(“超分子”,见2.2、2.5和12章)。正是这一点,使我们关心联吡啶化学。在下面一些章节中,我们将特别针对某些具体课题做综合讨论。

1888年,Blau^[1]合成了第一个2,2'-联吡啶与Fe(II)盐的配合物,并分离出一系列的 $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{X}_2$ 组成形式的盐(联吡啶简写为bipy或bpy)。

当Fe(II)盐溶液与2,2'-联吡啶混合,立即形成红色化合物,该化合物具有非常高的稳定特性。其颜色是二价铁配合物的特有属性。当用氯气或高锰酸钾的酸性溶液处理时,红色溶液转变为蓝色,这意味着产生三价铁。配合物 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\text{PtCl}_6]_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 的分离验证了三价铁的存在。在分析化学中,联吡啶的这一特性用于鉴定离子,尤其是Fe(II)^[2]。

2,2'-联吡啶也能影响生物体系^[3],它们的活性来自其配合金属的能力,生物体系中的酶活性也是由它决定的。另外,通过除掉一些阻止酶活性的金属离子,它们还可以激活一些酶的活性^[3b]。

除了抗生素(青蓝霉素)(2),最重要的含生物活性的2,2'-联吡啶衍生物是双吡啶盐(3)(“杀草快”),它已工业化生产并被用做除莠剂^[4]。

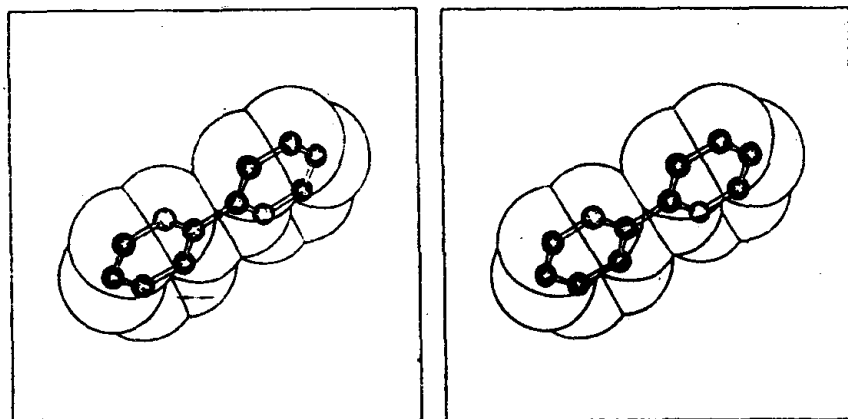
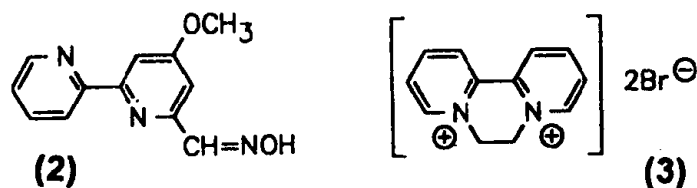


图1 2,2'-联吡啶(空间结构基于X-射线衍射分析)



杀草快(diquat)在春天的时候被喷洒在土地上,它最先被生长着的杂草吸收,然后被还原成自由基阳离子。在光作用下的再氧化过程中,放出高浓度的过氧化氢,使植物中毒。当自由基链式反应破坏了叶绿素,绿色植物就失去了颜色。由于在光和氧气的存在下,自由基阳离子只有很短的寿命(生命周期),杀草快在田地里迅速降解为无毒、水溶性化合物,所以它提供了一种可能性:既可以在一段时期内抑制草的生长而又对环境无害。另外,杀草快也被用于氧化还原反应引发剂和电子转移剂。

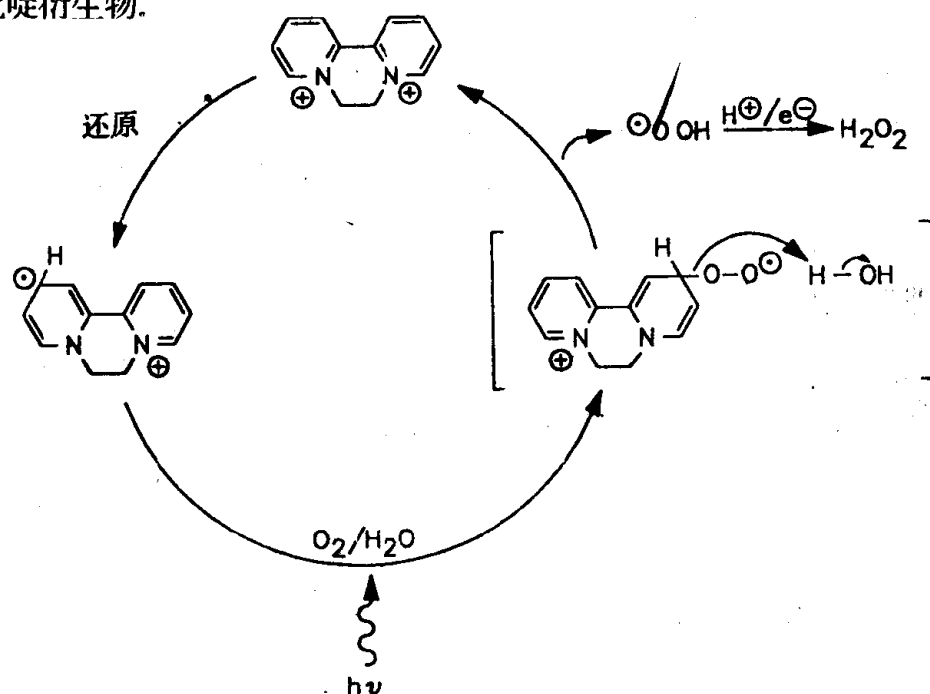
2,2'-联吡啶(1)在非生物领域也很重要。它用作为许多烯烃聚合的活化剂^[5]和一些反应的催化剂^[6]。另外,它能提高电镀的质量^[7]以及用于复印材料的添加剂^[8]。由于其多方面的重要应用,对2,2'-联吡啶化合物及其络合性能的研究仍在进行。

2.1.2 2,2'-联吡啶的合成

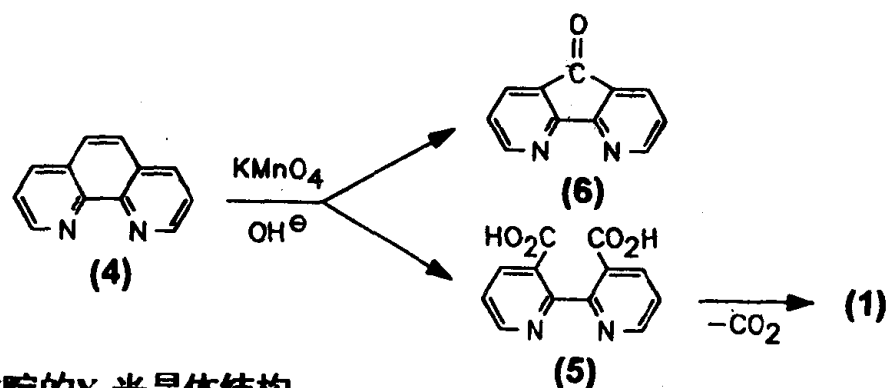
在1889年,Blau^[9]合成并分析了纯的2,2'-联吡啶,当时他是通过蒸馏甲基吡咯酮得到的。用高锰酸钾氧化1,10-二氮杂菲仅生成一些2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(5),再加上二氮杂苈酮(6),随后(5)脱羧生成2,2'-联吡啶^[10]。

依据Ullmann过程,2-卤代吡啶和铜反应也生成2,2'-联吡啶(1)^[11]。这个反应也可用于生成对称取代的2,2'-联吡啶衍生物^[12], 2,2':6',2''-三吡啶衍生物和聚吡啶^[11a]。

1956年,Badger和Sasse用Raney镍为催化剂,得到了一种更方便的合成2,2'-联吡啶的方法^[13]。从 α -甲基吡咯、4-乙基吡啶、尼古丁酸、尼古丁酸乙酯以及其它相关化合物可合成取代的2,2'-联吡啶衍生物。



图解1 杀草快(3)在光存在下的再氧化



2.1.3 2,2'-联吡啶的X-光晶体结构

图1的X-光晶体结构分析表明: 结晶2,2'-联吡啶的两个吡啶环是共平面的, 但两个氮原子位于C(1)–C(1')碳–碳键的两侧^[14,15], 据此, 分子有一个对称中心。两吡啶环之间的键长是150pm, 比联苯的两苯环间的距离(148pm, 图2)稍长。键角显示吡啶环略有畸变。晶体中维持分子聚集的力仅仅是范德华力, 这就解释了2,2'-联吡啶(1)的低熔点(70~73℃)以及它在室温的缓慢升华倾向(b.p.273℃)

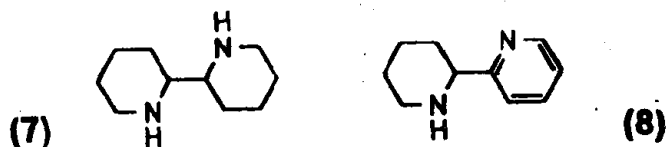
	C ₁ –N ₂	135 pm	C ₁ –N ₂ –C ₃	116°40'
	N ₂ –C ₃	137 pm	N ₂ –C ₃ –C ₄	124°17'
	C ₃ –C ₄	137 pm	C ₃ –C ₄ –C ₅	118°32'
	C ₄ –C ₅	137 pm	C ₄ –C ₅ –C ₆	119°40'
	C ₅ –C ₆	140 pm	C ₅ –C ₆ –C ₁	118°17'
	C ₆ –C ₁	141 pm	C ₆ –C ₁ –N ₂	122°28'
	C ₁ –C _{1'}	150 pm	C ₆ –C ₁ –C _{1'}	121°25'
			N ₂ –C ₁ –C _{1'}	116°08'

图2 2,2'-联吡啶分子的键长与键角

已测定联吡啶(1)的偶极矩在0.61到0.91D之间^[16]。其平面反式构型时, 分子无偶极矩; 但是其顺式构型分子的偶极矩是3.8D。在苯溶液中, 接近平面的、类似反式的构型占优势, 两个吡啶环平面的夹角只有20°。异构化作用和偶极–偶极之间的作用太弱, 以至不能阻止任何旋转, 因而在溶液中完全共平面的反式构型分子不能稳定存在。

2.1.4 2,2'-联吡啶的反应

2,2'-联吡啶(1)在沸腾的乙醇中与钠的还原反应^[17]或催化加氢^[18]都生成2,2'-双哌啶(7)。相反, 用锡和HCl还原^[18b, 19]或控制的催化加氢^[20]或电化学加氢^[21]都生成1,2,3,4,5,6-六氢-2,2'-联吡啶(8)。



用热高锰酸溶液对2,2'-联吡啶(1)进行氧化, 得到吡咯酸^[1]。